


COMPOSITION FOR CHEMICAL PLATING AND CHEMICAL PLATING METHOD USING SAID COMPOSITION


Publication number: JP60110877 (A)

Also published as:

Publication date: 1985-06-17

 JP2047544 (B)

Inventor(s): KONAGA NORIYUKI; ZAIRI YASUNORI; WADA MASATOSHI; MORITSU YUKIKAZU

 JP1622095 (C)

Applicant(s): OKUNO CHEM IND CO

Classification:

- international: *C04B41/88; C03C17/10; C23C18/20; C23C18/30; H05K3/18; H05K3/38; C04B41/88; C03C17/06; C23C18/20; H05K3/18; H05K3/38; (IPC1-7): C03C17/10; C04B41/88; C23C18/18*

- European: C23C18/20

Application number: JP19830218370 19831118

Priority number(s): JP19830218370 19831118

Abstract of JP 60110877 (A)

PURPOSE: To obtain a composition for chemical plating used in the formation of a metallic conductor film by chemical plating by blending one or more among a thermosetting resin, an ultraviolet-curing resin and a dry curing resin heat resistant inorg. powder, powder of a Pd catalyst and powder of electrically conductive carbon. **CONSTITUTION:** A composition for chemical plating is composed of 100pts.wt. one or more among a thermosetting resin, an ultraviolet-curing resin and a dry curing resin, 18-265pts.wt. heat resistant inorg. powder, 3-88pts.wt. powder of a Pd catalyst and 12-180pts.wt. powder of electrically conductive carbon. The composition is applied to the necessary part of the surface of a substrate, and after curing the composition, the cured matter is chemically plated to form a metallic conductor film.

Data supplied from the *esp@cenet* database — Worldwide

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-110877

⑬ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑭ 公開 昭和60年(1985)6月17日
 C 23 C 18/18 7011-4K
 // C 03 C 17/10 8017-4G
 C 04 B 41/88 8216-4G 審査請求 未請求 発明の数 2 (全13頁)

⑮ 発明の名称 化学メッキ用組成物及び該組成物を使用する化学めつき方法

⑯ 特 願 昭58-218370

⑰ 出 願 昭58(1983)11月18日

⑱ 発 明 者 小 永 宣 之 大阪市旭区新森1丁目7番3-850
 ⑲ 発 明 者 在 里 康 則 交野市大字星田2684-6
 ⑲ 発 明 者 和 田 正 敏 岸和田市上松町1198-2
 ⑲ 発 明 者 森 津 幸 和 西宮市高木西町14-26
 ⑳ 出 願 人 奥野製薬工業株式会社 大阪市東区道修町3-23
 ㉑ 代 理 人 弁理士 三 枝 英二 外2名

明 細 書

発明の名称 化学メッキ用組成物及び該組成物
 を使用する化学めつき方法

特許請求の範囲

- ① 熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂及び乾燥硬化型樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂100重量部、耐熱性無機粉末18～265重量部、パラジウム触媒粉末8～88重量部および導電性炭素粉末12～180重量部からなることを特徴とする化学めつき用組成物。
- ② 熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂及び乾燥硬化型樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂100重量部、耐熱性無機粉末18～265重量部、パラジウム触媒粉末8～88重量部および導電性炭素粉末12～180重量部からなる組成物を基材表面の所望箇所に適用し硬化せしめた後該硬化物上に化学めつきにより金属導体皮膜を形成せしめることを特徴とする

化学めつき方法。

発明の詳細な説明

本発明は化学めつき用組成物に関し、特に基材上任意の箇所のみ化学めつきにより金属導体皮膜を形成させる事ができ、それ自身が導電性を有する事を特徴とするアンダーコート用組成物及び斯かる組成物を使用する化学めつき方法に関する。

各種プラスチック類、ソーダ・ライム・シリカガラス、ホウケイ酸ガラス等のガラス製品、木材、紙等の電気的不導体、あるいは各種金属や導電性塗料、導電性接着剤の硬化物等の導電体上へ化学めつきにより金属導体皮膜を析出させるには以下の方法がある。

プラスチック、ガラス、セラミックス等の電気的不導体は、本来化学めつき感受性を有しておらず、従つて之等を基材とし、その表面に化学めつきにより金属導体皮膜を形成させる場合、該基材表面の活性化即ち触媒付与が必要である。従来か

かる活性化手段としては、例えば(1)基材を塩化第一銅の塩酸水溶液に浸漬して感受性を付与し、次いで塩化パラジウム水溶液で活性化する方法、(2)ガラス粉末中に塩化パラジウム等の触媒金属を混合した組成物を基材表面に施工し焼付ける方法、(3)熱硬化型または紫外線硬化型樹脂に塩化パラジウム等の触媒金属を混合した組成物を基材表面に施工し硬化させる方法および(4)有機溶媒に可溶かまたは微粉末のパラジウム化合物を有機ビヒクルに溶解混合した組成物をセラミックス基材表面に施工し加熱分解させる方法、が知られている。しかしながら上記(1)の方法は、予め基材表面を物理的又は化学的に粗面化しなければ密着性の良い皮膜を得難く、任意の箇所のみ化学めつきを施す場合、予め、基材表面の金属導体不要部分をマスキングするか、基材全体に化学めつきを施しておき金属導体必要部分をレジスト材で保護した後、金属導体不要部分を溶解除去しさらに先のレジス

ク、グラファイト、カーボン繊維等を用いている。例えばこれらペーストを基材に施工し、乾燥または硬化した後、化学めつき液に浸漬してもめつきが析出しないもの(アルミニウム、亜鉛、カーボンブラック、グラファイト等)、あるいはめつきが析出して密着強度の低いものが得られるのみである。また、卑金属の導電性フィラーは、空気中の酸素によつて酸化され導電性が劣化する。酸化については各方面で酸化防止剤等を検討、使用されているが経時変化等についてなお充分でない。

従つて本発明の目的は、容易に施工でき、基材表面の任意の箇所のみを活性化でき該表面に化学めつきにより密着強度の優れた金属導体皮膜を形成でき、しかも、それ自身導電性を有するアンダーコート用組成物を提供することにある。

本発明者らは、上記目的の組成物を提供するべく種々研究を重ねた。その結果、熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂の中の少なく

ト材を除去しなければならないという複雑な工程を必要とする不利がある。また強酸性の溶液に浸漬するため、耐酸性の弱い基材に適用するには不向である。(2)および(3)の方法は、操作および密着性は良好であるが基材表面と化学めつきによる金属導体皮膜との間にガラスあるいは樹脂の電気的絶縁層を介在させる事を必要としておりこのガラスあるいは樹脂によつて基材表面に予め設けてあつた導体部分と化学めつきにより析出した金属導体部分との電気的接続は、めつき皮膜の厚さ分のみとなり信頼性に乏しい。また(4)の方法は、基材表面と化学めつきによる金属導体との間には極く薄い触媒金属の不連続の層のみで先に述べた電気的接続信頼性は高いが基材がセラミックスに限られるという欠点を有している。

一方、樹脂に導電性フィラーを混合した導電性塗料、導電性接着剤なるものが存在する。導電性フィラーには、貴金属、卑金属、カーボンブラッ

とも1種の樹脂に耐熱性無機粉末、パラジウム触媒粉末、および導電性炭素粉末の特定量を配合した組成物は基材表面に容易に施工でき、硬化または乾燥後の塗膜自身が導電性を有しており、各種金属に対し顕著な増感作用を有し、従つて化学めつきによつて均一にして密着強度の優れた析出金属皮膜が形成可能となり、且つ基材表面に予め設けてあつた導体部分との電気的接続信頼性が大きく向上する事を見出しここに本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂の中より、少なくとも1種の樹脂100重量部、耐熱性無機粉末18~265重量部、パラジウム触媒粉末3~88重量部および(高)導電性炭素粉末12~180重量部からなり、基材上任意の塗付箇所のみ化学めつきにより、金属導体皮膜を形成させるためのアンダーコート用組成物であり、硬化塗膜自身が導電性を有

する事を特徴とする、活性化用組成物に係る。

本発明組成物において熱硬化型樹脂としては、硬化剤あるいは硬化触媒の不存在下または必要に応じ硬化剤あるいは硬化触媒の存在下に加熱により硬化する樹脂であれば広い範囲のものが使用できる。例えば具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン樹脂、メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂、ポリイミド樹脂等が例示できこれらのプレポリマー、モノマーまたはその混合したものも使用できる。

上記エポキシ樹脂としては、限定するものではないが一分子中に少なくとも2個のエポキシ基を有する化合物でグリシジルエーテル型樹脂（ビスフェノール型化合物とエピクロロヒドリンとの縮合生成物。ポリアルコール、グリセリン、エーテル、ポリオレフィン、ノボラック樹脂等とエピクロロヒドリンとの縮合生成物。エポキシウレタン

樹脂等）、グリシジルエステル型樹脂（アクリル酸グリシジルエステル、ダイマー酸グリシジルエステル等）、グリシジルアミン型樹脂（グリシジルアニリン、トリグリシジルイソシアヌレート等）、線状脂肪族エポキシ樹脂（エポキシ化ポリブタジエン、エポキシ化大豆油等）、脂環式エポキシ樹脂（ビニルシクロヘキサジエンジオキシド、ジシクロペンタジエンジオキシド、ビス（8,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル）アジペート等）等がある。フェノール樹脂としては、フェノール、クレゾール、キシレノール、パラアルキルフェノール、パラフェニルフェノール、その他これらの誘導体であるフェノール類と、ホルムアルデヒドヘキサメチレンテトラミン、フルフラール等のアルデヒド源とをアルカリ触媒で反応させたレゾールと呼ばれるフェノールアルコール類、酸触媒で反応させたノボラックと呼ばれるジヒドロキシジフェニルメタン類に大別される樹脂およびエポ

キシ変性フェノール樹脂、メラミン変性フェノール樹脂等がある。不飽和ポリエステル樹脂としては、不飽和二塩基酸としてたとえばマレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、メサコン酸等と飽和二塩基酸としてフタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、アジピン酸、テトラクロロ無水フタル酸、8,6-エンドジクロロメチレン、テトラクロロフタル酸、8,6-エンドメチレンテトラヒドロ無水フタル酸等、およびエチレングリコール、プロピレングリコール、1,8-ブチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ビスフェノールジオキシエチルエーテル等の二価アルコールの縮合生成物にスチレン、オルトクロルスチレン、ジアリルフタレート等の架橋剤を加えた樹脂がある。ポリウレタン樹脂としては、ポリオール例えばアジピン酸と無水フタル酸とトリメチロールプロパンの縮合生成物、アジピン酸とトリメ

チロールプロパンとブチレングリコールの縮合生成物、アジピン酸とエチレングリコールの縮合生成物、アジピン酸とフタル酸とエチレングリコールとグリセリンの縮合生成物、とジイソシアネート例えばトリレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、ジフェニルメタシ-4,4'-ジイソシアネートとの反応生成物がある。メラミン樹脂としては、メラミンとアルデヒド類との付加縮合反応生成物で、モノメチロールメラミン、トリメチロールメラミン、ヘキサメチロールメラミン、メチル化メチロールメラミン、ブチル化メチロールメラミン等がある。メラミンの8個のアミノ基の中の1個を水素原子脂肪族および芳香族炭化水素あるいはその誘導体で置換したグアニミンを使つたベンゾグアニミン、メチロール化ベンゾグアニミン、ブチル化メチロールベンゾグアニミン等がある。尿素樹脂としては尿素とホルムアルデヒドとの付加縮合反応生成物で、メチレン尿

素、モノメチロール尿素モノメチロールエーテル、ジメチロール尿素ジメチルエーテル、ジメチロール尿素ジエチルエーテル、ジメチロール尿素n-ジブチルエーテル、等がある。シリコン樹脂としては、ケイ素、酸素、有機基を含み、シロキサン結合を含むもので、メチルトリクロロシラン、ジメチルジクロロシラン、トリメチルクロロシラン、フェニルトリクロロシラン、ジフェニルジクロロシラン、ビニルトリクロロシラン、トリメチルエトキシシラン、ジメチルシエトキシシラン等の加水分解後、縮合反応によつて得られるものがある。ポリイミド樹脂としてはパラ-ジ-マレイミドベンゼン等の芳香族ビスマレイミドと4,4'-ジアミノフェニルエーテル等の芳香族ジアミンとの反応生成物、芳香族ビスマレイミドと2,2-ビス(4-サナトフェニル)プロパン等のトリアジンとの反応生成物等がある。

紫外線硬化型樹脂としては、主として波長が

のピロメリット酸などを主原料としてアクリル酸又はメタクリル酸にて変性したポリエステル(メタ)アクリレート、上記多価アルコールとエポキシ基をもつグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレートなどの反応生成物であるポリエーテル(メタ)アクリレート、不飽和アルコールとオレフィンとの共重合で合成される樹脂状ポリオールを基本骨格とし、アクリル酸、メタクリル酸にて変性されたポリオール(メタ)アクリレート、上記多価アルコール、多塩基酸、アクリル酸と芳香族ジイソシアネート(トリレンジイソシアネート等)あるいは脂肪族ジイソシアネート(イソホロンジイソシアネート等)との反応生成物であるウレタンアクリレート、前述のエポキシ樹脂とアクリル酸との反応生成物であるエポキシアクリレート、スピラン核をもつ不飽和シクロアセタール化合物と多価アルコール、多塩基酸、各種フェノール類との反応生成物をアクリル酸にて変性したス

250~400nmの紫外線照射により重合反応を誘起する重合開始剤によつて硬化する通常の樹脂を使用する事ができる。その具体例としては、ラジカル重合系としてアルキッド樹脂の原料として使用されている多価アルコール類たとえば二価のエチレングリコール、プロピレングリコール、1,8-ブチレングリコール、1,6-ヘキサングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、トリエチレングリコール、三価のグリセリン、トリメチロールプロパン、四価のペンタエリスリット、ジペンタエリスリットなどと、多塩基酸類たとえば二価の無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブロム無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミツク酸、無水マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、三価の無水トリメット酸、四価

ピロアセタール系アクリレートなどがある。その他カチオン重合系のメカニズムを持つものとして硬化剤にパラメトキシベンゼンジアゾニウムヘキサフロロホスフェート等のルイス酸アリルジアゾニウム塩を使用し、紫外線照射によつてルイス酸アリルジアゾニウム塩を分解させ、その発生するルイス酸にてエポキシ基を開環し重合せしめるものもある。この場合硬化させる樹脂は、上記アクリレート類ではなく、熱硬化型樹脂の例であげたエポキシ樹脂である。

乾燥硬化型樹脂としては有機溶剤に溶解できその溶液から溶剤を蒸発、逸散することによつて固化し皮膜となるもので、具体的にはアルキッド樹脂、変性アルキッド樹脂、ロジン、ロジンエステル、マレイン酸樹脂、セルロース系樹脂、ビニル系樹脂、アクリル樹脂、ステロール樹脂、ポリアミド樹脂、等が例示できる。上記アルキッド樹脂とは、多価アルコール(エチレングリコール、プロピレングリ

コール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、1, 8, 6-ヘキサントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリット、ソルビトール、マニトール、ジグリセロール、トリグリセロール、ジペンタエリスリット等)と多塩基酸(無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、無水マレイン酸、無水コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、テトラヒドロ無水フタル酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラブROM無水フタル酸、テトラクロル無水フタル酸、無水ヘット酸、無水ハイミツク酸、フマル酸、イタコン酸、無水トリメリット酸、ピロメリット酸等)とのエステル結合による縮合生成物である。変性アルキド樹脂としては、上記アルキド樹脂を、フェノール、ロジン、ビニルモノマー(スチレン、ビニルトルエン、アクリル酸エステル等)、ウレタン、エポキシ、イミド、等で変性したものがある。ロジンは、そ

プロピルセルロース、等がある。ビニル系樹脂としては、塩化ビニル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル、スチレン、ビニルトルエン、アクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、無水マレイン酸、メタクリル酸、ビニルアルコールなどから単独あるいは共重合させたものがある。アクリル樹脂としては、アクリル酸、メタクリル酸およびこれらのエステルを単独または、相互間および他樹脂と共重合させたもので、アクリル酸、アクリル酸イソブチル、アクリル酸2エチルヘキシル、アクリル酸n-オクチル、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、アクリロニトリル、メタクリル酸、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸2エチルヘキシル、メタクリル酸n-オクチル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリルアミド、メタクリロニトリル等のモノ

の主成分は、アビエチン酸、d-およびl-ピマル酸の樹脂酸と一般式 $C_nH_{2n-10}O_4$ なるコロフェン酸よりなる。ロジンエステルは、ロジンの主成分である樹脂酸をアルコール類(メタノール、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオール、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット等)でエステル化したものである。マレイン酸樹脂は、ロジン変性マレイン酸樹脂のことでロジンの主成分である樹脂酸と無水マレイン酸またはフマル酸との付加物から誘導されるもので多価アルコール(グリセリン、ペンタエリスリット、ジペンタエリスリット等)とのエステルが多い。セルロース系樹脂としては、ニトロセルロース、アセチルセルロース、アセチルブチルセルロース、エチルセルロース、エチルヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシ

マーより単独重合あるいは共重合させたものがある。スチロール樹脂としては、スチレンおよびスチレンの芳香族環またはα位の炭素にアルキル基、アルコオキシ基、ビニル基、ハロゲン等を導入したもの(たとえばビニルトルエン、α-メチルスチレン、ジビニルベンゼン等がある)を単独重合あるいは、アクリロニトリル、メタクリル酸メチル、ブタジエン、無水マレイン酸、メチルビニルケトン、塩化ビニル、塩化ビニリデン等と共重合したものがある。ポリアミド樹脂としては、別名ナイロンとも呼ばれ分子中にアミド基を有する高分子で、アミノカルボン酸の縮合または二塩基酸とジアミンの縮合によつて得られる。たとえばω-アミノカプロン酸またはω-カプロラクタムより重合したナイロン6、11-アミノウンデカン酸より重合したナイロン11、ヘキサメチレンジアミンとアジピン酸より共重合したナイロン66、ヘキサメチレンジアミンとセバチン酸より共重合

したナイロン610等がある。

上記熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂は、それぞれモノマー、プレポリマーまたはその混合したもの、あるいは異なる樹脂同志で混合、変性したものを含む。さらに常温で固体の樹脂は、いわゆる溶剤やモノマーに溶解して使用できる。また固体の樹脂をそのまま加熱し熔融状態で本発明組成物を調製した後、ホットメルト型塗料としても使用できる。該樹脂を所望により溶解する溶剤としては、例えば炭化水素系では、ペンタン、ヘキサン、シクロヘキサン、ベンゼン、トルエン、キシレン、スチレン等、塩素系では、シクロロメタン、クロロホルム、1,1,1-トリクロロエタン、四塩化炭素、エピクロルヒドリン、モノクロルベンゼン等、アルコール系では、メタノール、エタノール、*n*-プロパノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、イソブタノール、*n*-アミルアルコール、イソアミルアルコール、

エステル系では、ジエチルカーボネート、ギ酸メチル、ギ酸エチル、ギ酸ブチル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸*n*-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸ベンジル、アセト酢酸エチル、セロソロブアセテート、メチルセロソロブアセテート、エチルセロソロブアセテート、ブチルセロソロブアセテート、ブチルカルビトールアセテート等がある。

上記熱硬化型樹脂は必要に応じて次の硬化剤および硬化触媒を使用できる。エポキシ樹脂の硬化剤としては、ジエチレントリアミン、トリエチレントトラミン等の脂肪族ポリアミン、メタフェニレンジアミン、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族ポリアミン、第2アミン、第8アミン、(無水)フタル酸、(無水)テトラヒドロフタル酸等の有機酸(無水物)、ルイス酸とアミンの錯化合物等の1個または2個以上が用いられる。フェノール樹脂では、レゾール型は特に硬化剤を加え

n-ヘキサノール、シクロヘキサノール、ベンジアルアルコール、シアセトンアルコール、*o*-クレゾール、*p*-クレゾール、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、グリセリン等、ニトロ系では、ニトロメタン、ニトロエタン、ニトロベンゼン等、ニトリル系ではアセトニトリル等、アミン系では、ジエチルアミン、トリエチルアミン、*n*-ブチルアミン、*n*-ジブチルアミン、*n*-アミルアミン、ジアミルアミン、アニリン、ピリジン、モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン等、ケトン系では、アセトン、メチルエチルケトン、メチル*n*-ブチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノン、イソホロン等、エーテル系では、エチルエーテル、イソプロピルエーテル、*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、セロソロブ、エチルセロソロブ、ブチルセロソロブ、ブチルカルビトール等、

なくでも硬化するがベンゾールスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ナフタリンスルホン酸、フェノールスルホン酸等の酸を使用してもよい。ノボラック型はパラホルムアルデヒド、ヘキサメチレントトラミン等のアルデヒド源を用いる。エポキシ変性フェノール樹脂はエポキシ樹脂の硬化剤を用いてもよい。不飽和ポリエステル樹脂では、ベンゾイルパーオキサイド、シクロヘキサノンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジ-8-ブチルパーオキサイド、8-ブチルパーベンゾエート、クメン、ハイドロパーオキサイド等の有機過酸化物やスチレンモノマーなどの架橋剤が用いられる。ポリウレタン樹脂では、1,4-ブタンジオール、トリメチロールプロパン等のグリコール、4,4'-メチレンビス-(2-クロルアニリン)等のジアミンが用いられる。メラミン樹脂、尿素樹脂、シリコン樹脂は、そのまま加熱するだけで硬化するが反応系のpH調整剤としてギ酸、

炭酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等が用いられる。ポリイミド樹脂では、硬化剤の添加なしで加熱するだけで硬化するが硬化触媒としてオクチル酸亜鉛、トリエチレンジアミン、N,N-ジメチルベンジルアミン、2-メチルイミダゾール、2-エチル4-メチルイミダゾール、有機過酸化物等が使用できる。

紫外線硬化型樹脂には、光増感剤（重合開始剤）が用いられる。具体的には、芳香族ケトン類（ベンゾフェノン、チオキサントン、ミヒラーズケトン、ベンジル、キサントン等）、ベンゾインエーテル類（ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル等）、アセトフェノン類（アセトフェノン、2,2-ジエトキシアセトフェノン、トリクロルアセトフェノン等）がある。また増感助剤として第8アミンを使用することもある。

耐熱性無機粉末としては例えば炭酸亜鉛、炭酸

カルシウム、炭酸コバルト、炭酸ストロンチウム、炭酸鉄、炭酸銅、炭酸ニッケル、炭酸バリウム、炭酸マグネシウム、炭酸マンガン等の炭酸塩、硫酸バリウム、硫酸ナトリウム、硫酸亜鉛、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸コバルト、硫酸鉛、硫酸マグネシウム、硫酸マンガン等の硫酸塩、リン酸アルミニウム、リン酸カルシウム、リン酸亜鉛、リン酸バリウム等のリン酸塩、アルミナ、シリカ、ガラス、酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン、酸化ジルコニウム、酸化アンチモン、酸化カドミウム、酸化カルシウム、酸化コバルト、酸化スズ、酸化鉄、酸化銅、酸化鉛、酸化ニッケル、酸化バナジウム、酸化バリウム、酸化ベリリウム、酸化ホウ素等の酸化物、その他タルク、コーダイエライト、スポジューメン、カオリン、ケイ酸カルシウム、ケイ酸ジルコニウム、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸アルミニウム、炭化アルミニウム、炭化ケイ素、炭化ホウ素、炭化タン

グステン、窒化アルミニウム、窒化ホウ素、アスベスト、珪母、ケイソウ土、硫化モリブデンを例示できる。これら無機物は粉末状態で用いられ、その平均粒径範囲が $0.1\mu m \sim 60\mu m$ 程度好ましくは、 $0.5\mu m \sim 80\mu m$ 程度のものが使用される。上記耐熱性無機粉末は本発明組成物中に上記熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂の少なくとも1種（以下「樹脂成分」という）100重量部に対し18～265重量部、好ましくは86～265重量部の範囲で配合される。これにより得られる組成物を硬化後、硬化物にこれら無機粉末が本来有する耐熱性を付与することは勿論のこと、該硬化物上へ化学めつきにより金属導体皮膜を固着させる場合に、硬化物中に残留し、化学めつきによる金属の析出性を大きく改善し、金属導体皮膜の密着強度を顕著に向上させる。より詳しく述べると、上記無機粉末を含有する本発明組成物を硬化後、硬化皮膜は耐熱性無機粉末の存

在によつて触媒とするパラジウムが耐熱性無機粉末の周囲に吸着し、パラジウムの粒径に比べ耐熱性無機粉末の粒径が大きいため樹脂硬化物中にパラジウムが埋もれることなく皮膜表面により多く露出し、引き続く化学めつきの析出を容易にすると共に該化学めつきによる析出金属は、上記耐熱性無機粉末に沿つて樹脂中に喰い込んで析出し、アンカー効果により大きな密着強度を発揮し得る。また耐熱性無機粉末として硫酸ナトリウムや炭酸カルシウムなど水や酸、アルカリに溶けるものを選んだ時には、樹脂硬化後、温水や酸、アルカリにて処理してから化学めつきを行なうと、無機粉末溶出後の孔中にめつきが入り込んで析出しアンカー効果がより顕著に発揮されるし、パラジウムの露出面もより多くなり、化学めつきの析出性も向上する。更に上記耐熱性無機粉末は、本発明組成物に増量剤としても働くため、コスト低減の効果も奏する。上記耐熱性無機粉末の配合量が

18重量部を下回る場合は、耐熱性無機粉末配合による上記効果が発揮されず、特に組成物硬化物上へのめつき析出性及び析出金属皮膜の密着強度の改善効果が認められなくなる。一方配合量を265重量部より更に多くする場合には、組成物硬化物が脆くなり好ましくない。

パラジウム触媒粉末としては、電気的不導体に化学めつきを施す場合に従来から用いられているパラジウム触媒であればいずれも使用でき、例えば金属パラジウムの他、塩化パラジウム、硝酸パラジウム、酸化パラジウム、パラジウムブラック、パラジウムスポンジ等の無機パラジウム化合物、酢酸パラジウム、プロピオン酸パラジウム、カプロン酸パラジウム、カプリン酸パラジウム、ラウリン酸パラジウム、ステアリン酸パラジウム、しゅう酸パラジウム、マロン酸パラジウム、アジピン酸パラジウム等の有機酸塩、塩化パラジウム、酢酸パラジウム等とアンモニア、エチレンジアミ

なるばかりかむしろ樹脂および耐熱性無機粉末の配合量をそれだけ低下させることになりあまり好ましくない。

導電性炭素粉末としては、チャンネルブラック、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、熱分解カーボン等のカーボンブラックとりん状黒鉛、土状黒鉛、人造黒鉛等の黒鉛およびカーボン繊維が使用できる。これら導電性炭素粉末の電気比抵抗は、約 $0.05 \sim 90 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ の範囲にあり、その平均粒径は、約 $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ の範囲にある。本発明組成物にはいずれの導電性炭素粉末でも使用可能であるが、配合量を少なくするには電気比抵抗が低いほどよく、好ましくは $50 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ 以下のものがよい。なぜなら電気比抵抗の高いものを使つて本発明組成物硬化物の電気比抵抗を低下させるには、多量の炭素粉末を配合せねばならず耐熱性無機粉末と同様、組成物硬化物が脆くなり好ましくない。また本発明組

成物硬化物の特徴である導電性としては、例えば電気回路に用いる場合(例えば液晶表示部品、電卓用回路等流れる電流、使用目的によつて異なる)、約 $1 \sim 10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であればよい。従つて本発明組成物中に導電性炭素粉末は樹脂成分100重量部に対し12~180重量部、好ましくは20~150重量部の範囲で配合される。導電性炭素粉末は、本発明組成物を基材上任意の箇所に適用して硬化した硬化物に導電性を付与するための導電性フィラーである。従来この種の導電性フィラーには貴金属(金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等)、卑金属(銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛等)、非金属(カーボンブラック、グラファイト等)の粉末や繊維が使用されているが貴金属は導電性も良く空気中で比較的安定であるがマイグレーション、ウイスキアの発生等の欠点も有し、なによりコストが高い。卑金属は空気中では酸化され導電性を失なう。この

成物硬化物の特徴である導電性としては、例えば電気回路に用いる場合(例えば液晶表示部品、電卓用回路等流れる電流、使用目的によつて異なる)、約 $1 \sim 10 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ 以下であればよい。従つて本発明組成物中に導電性炭素粉末は樹脂成分100重量部に対し12~180重量部、好ましくは20~150重量部の範囲で配合される。導電性炭素粉末は、本発明組成物を基材上任意の箇所に適用して硬化した硬化物に導電性を付与するための導電性フィラーである。従来この種の導電性フィラーには貴金属(金、白金、銀、パラジウム、ロジウム、ルテニウム等)、卑金属(銅、ニッケル、アルミニウム、亜鉛等)、非金属(カーボンブラック、グラファイト等)の粉末や繊維が使用されているが貴金属は導電性も良く空気中で比較的安定であるがマイグレーション、ウイスキアの発生等の欠点も有し、なによりコストが高い。卑金属は空気中では酸化され導電性を失なう。この

酸化を防止するためポリビニルアルコール等の酸化防止剤や他の還元剤で卑金属粉末を処理されたものもあるが導電性は悪くなり、長期保存中にはやはり酸化されてしまう。本発明組成物に使用できるカーボンブラック、グラファイト、カーボン繊維等導電性炭素粉末は、金属系導電性フィラーに比べ導電性は低いが化学的に不活性で耐熱性、耐薬品性がきわめて高い。しかも本発明組成物の用途、目的から、前述したように組成物硬化物の導電性はそれほど高くなくてもよく、約 $1 \sim 10 \times 10^8 \Omega \text{cm}$ 以下であれば良いので上記炭素粉末は好適である。例えば本発明組成物を使用して電気的不導性基材上に電気回路を形成した時、本来電流は組成物硬化物上に化学めつきにより析出した金属導体皮膜さらには必要に応じて施した電気めつきにより析出した金属導体皮膜を流れるのであって、本発明組成物硬化物はこの金属導体皮膜と基材上の別の電気回路部分との電気的接続信頼性の

本発明組成物は上記熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂の中より選ばれた1種以上の樹脂、耐熱性無機粉末、パラジウム触媒粉末および導電性炭素粉末の四者及び必要に応じて使用される溶剤、硬化剤、添加剤を、該無機粉末、パラジウム触媒粉末及び導電性炭素粉末が均一分散するまで混合することにより得られ、液状、ペースト状および固状を呈し、そのままで基材に容易に施工できる。基材への施工は慣用方法により行なえ代表的な施工方法としては、例えばスクリーン印刷法、筆塗り法、スピナーによる塗付法、浸漬法等を例示できる。上記各種方法に従い施工される本発明組成物の基材への適用量は、組成物を構成する各成分の種類、量、施工方法等により適宜決定され、特に限定されるものではないが通常施工後の皮膜を硬化させた時、硬化皮膜が約 $5 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $10 \sim 80 \mu\text{m}$ の膜厚となる量とするのが適当である。

向上を計るものである。従来導電性カーボンを配合した導電性塗料および導電性接着剤等は、そのままでは化学めつき感受性を有していない。また金属系導電性フィラーを用いたものの中には化学めつきに対して触媒能力を有するもの（例えば銀、パラジウム、等で実際化学めつきが析出する）があるが、めつきを施す様に設計していないため、析出性は悪くめつきによる金属導体皮膜の密着強度も低い。この密着強度の向上は前述の耐熱性無機粉末が必要である。

本発明組成物は、以上の熱硬化型樹脂、紫外線硬化型樹脂、乾燥硬化型樹脂からなる群より選ばれた少なくとも1種の樹脂、耐熱性無機粉末、パラジウム触媒粉末および導電性炭素粉末を必須成分とするものであるが必要に応じて各種添加剤を配合することもできる。即ち上記樹脂の種類に応じた硬化剤等の他に消泡剤、可塑剤、増粘剤、分散剤、湿潤剤、沈殿防止剤等を配合する。

上記施工後、本発明組成物は通常の方法に従い熱硬化型樹脂を用いた場合には通常 200°C 以下の温度で加熱硬化され、紫外線硬化型樹脂を用いた場合は、例えば高圧水銀灯等を利用して紫外線照射により硬化される。また乾燥硬化型樹脂を用いた場合は、溶剤を蒸発乾燥させる限り常温に放置または赤外線ランプ等で若干の加熱のいずれでもよいが溶剤を乾燥硬化される。かくして得られる硬化被膜層は、それ自体基材と強固に密着していることは勿論のこと、化学めつき感受性を有しており、化学めつきにより該層上に均一に強固な密着性をもつて、金属導体皮膜を形成できると共に上記硬化被膜層自体、導電性を有し、且つ耐熱性等においても優れている。

上記本発明組成物の硬化被膜層上への金属導体皮膜の形成は、常法に従い、上記硬化被膜層を形成された基材を通常の化学めつき液に浸漬することにより容易に実施できる。用いられる化学めつ

き成としては、広く各種の公知の浴がいずれも使用できる。例えば代表的には還元剤として次亜リン酸ソーダを添加した酸性またはアルカリ性無電解ニッケルめつき浴、ソジウムボロンハイドライドで代表される硼素系還元剤を使用した無電解ニッケルまたは無電解銅めつき浴、ホルマリンを還元剤とする無電解銅めつき浴等が挙げられる。

以上の通り本発明組成物を用いる場合には、通常の各種プラスチック類、ソーダ・ライム・シリカガラス、ホウケイ酸ガラス等のガラス製品、セラミックス製品、木材、紙等の電気的不導体、あるいは各種金属や導電性塗料、導電性接着剤の硬化物等の導電体の基材表面に化学めつきにより各種金属を均一に析出せしめ得る。即ち、電気的不導体の他に今まで容易に密着強度の高いめつきを施す事のできなかつた金属（アルミニウム、亜鉛等）やカーボン、グラファイトの様な非金属の導電体にも、密着強度の高い金属導体皮膜を析出、

固着せしめ得る。従つて本発明は、上記本発明組成物を、基材表面に適用し、該組成物を該基材表面に硬化させ、次いで該硬化皮膜上に化学めつきを施す工程を包含する、基材に導電性を有する硬化物と共に金属導体皮膜を固着させる方法をも、提供するものである。

本発明組成物は施工が容易であり、任意の箇所のみに、微細なパターンの金属導体皮膜を得ることもでき、硬化物自体導電性を有しているので該金属導体皮膜と別の導体部分との電気的接続信頼性が高い。従つて本発明によれば、プラスチック等の基材表面の部分金属化や、抵抗体、電子回路、コンデンサーの電極等の製造を高い信頼性で、容易迅速に行なうことができる。

以下実施例を挙げ本発明を更に詳しく説明する。なお「部」は別記しない限りすべて「重量部」を意味するものとする。

実施例 1

| | |
|------------------------|--------|
| エポキシ樹脂 | 24.5 部 |
| （商品名「エピコート1001」シエル化学製） | |
| ブチルセロソロブ | 24.5 ♫ |
| ジシアンジアミド | 1 ♫ |
| アルミナ粉末 | 80 ♫ |
| 塩化パラジウム粉末 | 5 ♫ |
| カーボンブラック | 15 ♫ |
| （商品名「Printex L-6」デグサ製） | |

上記成分を十分に混合しペースト状とした。このペーストをガラス繊維で強化したエポキシ積層板上に硬化後の膜厚が約 $20\mu m$ となる様にスクリーン印刷し（パターンは第2図）、オープン中で硬化させた（ $180^{\circ}C$ 、60分）。硬化させた試料片を、化学銅めつき液（商品名「OPOカッパー」奥野製業工業製）中に $50^{\circ}C$ で60分間浸漬してめつきした。8mm×8mmのめつき面にリード線（ $0.65mm\phi$ 銅引銅線）をハンダ付けし、基板に対し垂直方向に $50mm/min$ の速度で引張り測定機

（オートグラフP-100島津製作所製）にてめつきがハクリする時の強度を測定した。密着強度は約 $12kg$ であつた。第2図において④-⑥間の電気抵抗値を(1)化学めつき施工前、(2)化学めつき施工後、(3)化学めつき施工後、 $260\pm 5^{\circ}C$ の油中8秒間→ $20\pm 15^{\circ}C$ の1,1,1-トリクロロエタン中20秒間を1サイクルとする熱衝撃試験を5サイクル行なつた後及び(4)(3)の熱衝撃試験を10サイクル行なつた後、の4条件で測定したところ、(1)の条件では約 $8.8\times 10^2\Omega$ 、(2)の条件では約 $5.0\times 10^{-8}\Omega$ 、(3)の条件では約 $5.7\times 10^{-8}\Omega$ 、(4)の条件では約 $2.8\times 10^0\Omega$ であつた。

実施例 2

| | |
|-----------------------|--------|
| エポキシノボラック樹脂 | 26.4 部 |
| （商品名「エピコート154」シエル化学製） | |
| ヘキサヒドロ無水フタル酸 | 18.6 ♫ |
| カオリン粉末 | 40 ♫ |
| パラジウムブラック | 0.8 ♫ |

グラファイト 20 部
(商品名「GP-78」日立粉末冶金製)

上記成分を十分に混合し、ペースト状とした後、このペースト100部をメチルエチルケトン200部に溶解し、浸漬塗付塗料とした。この塗料に実施例1で用いた同様のエポキシ積層板の第2図における④側端より⑤部分まで浸漬し、オープン中で乾燥硬化させた(150℃, 90分)。硬化後の膜厚は約50μmであつた。硬化させた試料片を化学銅めつき液(商品名「OPCカッパー」奥野製薬工業製)中に50℃で6.0分間浸漬してめつきした。以下実施例1と同様の試験を行なつた。結果は表1に示した。

実施例 8

ビスマレイミドトリアジン系樹脂 20 部
(商品名「BT2170」三菱瓦斯化学製)
イソホロン 18 ♫
硫酸ナトリウム粉末 26 ♫

ベンゾインイソブチルエーテル 2.4 部
リン酸カルシウム 87.4 ♫
酸化パラジウム 2.7 ♫
アセチレンブラック 10 ♫

上記成分を十分に混合し、ペースト状とした。このペーストを実施例1と同様のエポキシ積層板上に硬化後の膜厚が約25μmとなる様にスクリーン印刷した後、入力80W/cmの高圧水銀灯の下を10cm離し8秒間照射硬化させた。得られた基板について実施例1と同様にしてめつきを行ない試験した。結果は表1に示した。

実施例 5

ウレタンアクリレート 28 部
(商品名「ABGE UV-15」東洋ポリマー製)
ポリエステルアクリレート 18.5 ♫
(商品名「アロニックスM-5700」東亜合成製)
ジプロピレングリコールジアクリレート 7 ♫
ベンゾインイソブチルエーテル 2.5 ♫

プロピオン酸パラジウム 15 部
カーボンブラック 26 ♫
(商品名「ケッチエンブラック」ライオン製)

上記成分を十分に混合しペースト状とした。このペーストをガラス繊維で強化したポリイミド積層板上に硬化後の膜厚が20μmとなる様にスクリーン印刷し、オープン中で硬化させた(180℃, 60分)。硬化させた試料片を化学ニッケルめつき液(商品名「NIK-LAD 740」アライドーキライト(ALIDE-KILITE)製)中に77℃で60分間浸漬してめつきした。以下実施例1と同様の試験を行ない結果は表1に示した。

実施例 4

エポキシアクリレート 19 部
(商品名「リボキシVR90」昭和高分子製)
ポリエステルアクリレート 19 ♫
(商品名「アロニックスM-5700」東亜合成製)
1,6-ヘキサシオールジアクリレート 9.5 ♫

炭酸カルシウム 86.2 部
パラジウムスポンジ 2.8 ♫
チャンネルブラック 10 ♫

上記成分を十分に混合し、ペースト状とした。このペーストを実施例4と同様にしてエポキシ積層板上に硬化させた後、実施例1と同様の試験を行ない結果は表1に示した。

実施例 6

アクリル樹脂 17.4 部
(商品名「エルバサイト2045」デュボン製)
キシレン 40.6 ♫
シリカ粉末 10 ♫
パラジウムブラック 2 ♫
カーボンブラック 80 ♫
(商品名「ケッチエンブラック」ライオン製)

上記成分を十分に混合しペースト状とし、さらにこのペースト100部に対しキシレン15.0部を加え浸漬塗付用塗料とした。

この塗料に実施例2と同様にしてエポキシ樹脂板を浸漬して、常温で乾燥硬化させた(室温、120分)。硬化後の膜厚は約80μmであつた。以下実施例1と同様の試験を行ない結果は表1に示した。

比較例

| | |
|------------------------|-----|
| エポキシ樹脂 | 80部 |
| (商品名「エポコート828」シエル化学社製) | |
| ヘキサヒドロ無水フタル酸 | 8g |
| アルミナ粉末 | 66g |
| パラジウムブラック | 1g |

上記成分を十分に混合しペースト状とした。このペーストをガラス繊維で強化したエポキシ樹脂板上に硬化後の膜厚が約20μmとなる様にスクリーン印刷した後、オーブン中で硬化させた(150℃、60分)。以下実施例1と同様の化学めつき及び試験をした。結果は表1に示した。

表 1

| | 電 気 抵 抗 (Ω) | 電 気 絶 縁 性 (Ω) | 硬 化 物 (kg/cm ²) | 化学めつき後 | 熱衝撃後 | 熱衝撃後 | 熱衝撃後 |
|-------|-------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| | | | | | | | |
| 実施例 1 | 12 | 8.8×10 ² | 5.0×10 ⁻⁸ | 5.2×10 ⁻⁸ | 5.8×10 ⁻⁸ | 5.8×10 ⁻⁸ | 2.8×10 ⁰ |
| 2 | 11 | 4.2×10 ¹ | 5.2×10 ⁻⁸ | 5.2×10 ⁻⁸ | 5.8×10 ⁻⁸ | 5.8×10 ⁻⁸ | 9.1×10 ⁻² |
| 3 | 13 | 1.5×10 ² | 9.8×10 ⁻² | 5.1×10 ⁻⁸ | 1.0×10 ⁻¹ | 1.0×10 ⁻¹ | 1.5×10 ⁻¹ |
| 4 | 7 | 8.4×10 ³ | 5.1×10 ⁻⁸ | 5.1×10 ⁻⁸ | 7.5×10 ⁰ | 7.5×10 ⁰ | 8.8×10 ² |
| 5 | 8 | 4.2×10 ³ | 5.2×10 ⁻⁸ | 5.2×10 ⁻⁸ | 8.4×10 ¹ | 8.4×10 ¹ | 4.9×10 ² |
| 6 | 4 | 6.6×10 ⁰ | 4.8×10 ⁻⁸ | 4.8×10 ⁻⁸ | 2.9×10 ⁻¹ | 2.9×10 ⁻¹ | 6.1×10 ⁰ |
| 比較例 | 9 | 7.1×10 ¹¹ | 5.1×10 ⁻³ | 5.1×10 ⁻³ | 8.8×10 ¹ | 8.8×10 ¹ | 9.8×10 ⁷ |

図面の簡単な説明

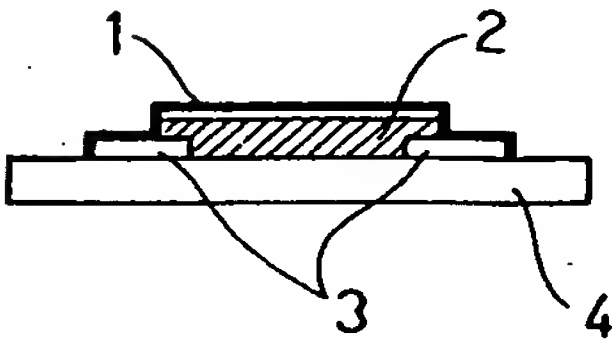
第1図は電気的不導性基材に本発明組成物を適用した後化学めつきにより金属導体皮膜を形成せしめた試料の断面図であり、(1)は化学めつきによる金属導体皮膜、(2)は本発明組成物、(3)は(4)上に予め設けてある導体、(4)は電気的不導性の基材を示す。

第2図は第1図の試料の平面図であり、(1)～(4)は第1図と同様であり、A及びBはそれぞれ導体(3)の一方を示し、Cは化学めつき液に浸漬する場合の上部水準位置を示す。

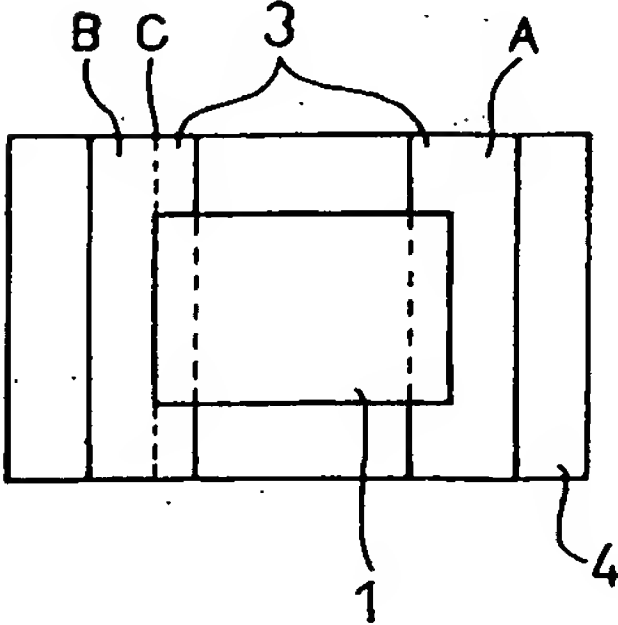
(以上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

第 1 図



第 2 図



手続補正書(自発)

補正の内容

昭和59年 12月 9日

特許庁長官 若杉和夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許 願第218370号

2. 発明の名称 化学メッキ用組成物及び酸組成物を使用する化学めつき方法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

奥野製薬工業株式会社

1 明細書第6頁第15行の「(高)」を削除する。

2 明細書第8頁第13～14行の「ホルムアルデ」を「ホルムアルデヒドと」と訂正する。

3 明細書第25頁第10行の「36～265重量部」を「36～245重量部」と訂正する。

4 第1図を別紙の通り訂正する。

(以上)

4. 代理人

大阪市東区平野町2の10 沢の鶴ビル 電話06-203-0941(代)

(6521) 弁理士 三 枝 英 二

5. 補正命令の日付

自 発

6. 補正により増加する発明の数

な し

7. 補正の対象 明細書中「発明の詳細な説明」の項及び図面

8. 補正の内容

別紙添附の通り

方式 (見字)

第 1 図

